

**CORNEOPLUG REMOVER****Publication number:** JP5097627**Publication date:** 1993-04-20**Inventor:** UEMURA TOMOHIRO; TANAHASHI MASANORI;  
MUROI YOSHIYUKI; KONO YOSHINAO**Applicant:** KAO CORP**Classification:****- international:** (IPC1-7): A61K7/00; A61K7/02; A61K7/48**- european:****Application number:** JP19920087033 19920408**Priority number(s):** JP19920087033 19920408; JP19910110342 19910515**Report a data error here****Abstract of JP5097627**

**PURPOSE:**To provide the subject remover capable of suppressing the conspicuousness of pores of the skin owing to effectively removing the corneoplug formed in the pores, thus enabling the pores to be kept clean, also causing no skin injuries. **CONSTITUTION:**The objective remover contain, as active ingredient, a polymeric compound having salt-forming group selected from carboxyl group, sulfonate residue, sulfate residue, phosphate residue, nitrate residue, amino group and ammonium group (pref. 10000-3000000, esp. 100000-1000000 in molecular weight), e.g. polymethacryloyloxymethyl succinate, polymethacrylamidopropyl trimethylammonium chloride. This remover is coated or applied on the skin and dried, and the resulting film is then peeled off the skin, thus removing corneoplug. In case the salt-forming group has not been ionized, it is preferable that the group be ionized by neutralizing it with an acid or base.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-97627

(43)公開日 平成5年(1993)4月20日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K	7/00	J 8615-4C		
		W 8615-4C		
		U 8615-4C		
	7/02	A 8615-4C		
	7/48	9051-4C		

審査請求 未請求 請求項の数 4(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-87033

(22)出願日 平成4年(1992)4月8日

(31)優先権主張番号 特願平3-110342

(32)優先日 平3(1991)5月15日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 植村 智浩

千葉県千葉市花見川区朝日ヶ丘町1-3

(72)発明者 棚橋 昌則

千葉県船橋市印内3-20-1

(72)発明者 室井 愛行

和歌山県和歌山市西浜3丁目9-6

(72)発明者 光野 良直

和歌山県和歌山市湊紺屋町1-4

(74)代理人 弁理士 有賀 三幸 (外2名)

(54)【発明の名称】 角栓除去剤

(57)【要約】

【構成】 塩生成基を有する高分子化合物を含有する角栓除去剤。

【効果】 角栓が有効に除去されるため、毛孔の目立ちが押さえられ、毛孔内を清潔に保つことができ、しかも皮膚を痛めることがない。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩生成基を有する高分子化合物を含有することを特徴とする角栓除去剤。

【請求項2】 塩生成基を有する合成高分子化合物を含有することを特徴とする角栓除去剤。

【請求項3】 塩生成基が、カルボキシル基、スルホン酸残基、硫酸残基、リン酸残基、硝酸残基、アミノ基及びアンモニウム基から選ばれる1種又は2種以上の基である請求項1記載の角栓除去剤。

【請求項4】 塩生成基を有する高分子化合物を含有する組成物を皮膚に塗布し、乾燥後、皮膚から剥離して角栓を除去する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、毛孔に形成された角栓を良好に除去することのできる角栓除去剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】最近の女性の肌の悩みで、上位を占めるものの一つとして毛孔の目立ちが挙げられる。この原因としては、毛孔に形成される角栓に起因するところが多い。角栓は皮脂と共に汚れを含んで角化して毛孔につまったものであり、これを放置することは、毛孔の目立ちのみならず、肌の種々のトラブルをひき起こす。従って、角栓を除去することが、美容上及び肌の健康上好ましい。

【0003】しかしながら、通常用いられる洗顔料、メイク落としでは、角栓を充分除去することができない。一方、ピールオフタイプのパック剤は、皮膚に塗付し、乾燥後、皮膚から剥離するものであるが、これに用いる皮膜形成剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が用いられている。しかしながら、これら非イオン性のポリマーを主成分としたものも、取れにくい毛孔の汚れの除去には充分でなく、特に角栓の除去に関しては、ほとんど効果を示さないものであった。

【0004】従って、角栓を効果的に除去することができる角栓除去剤が望まれていた。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】斯かる実情に鑑み、本発明者らは鋭意研究を行った結果、塩生成基を有する合成高分子を配合した角栓除去剤が、効果的に角栓及び汚れを除去することを見出し本発明を完成した。

【0006】すなわち本発明は塩生成基を有する合成高分子化合物を含有することを特徴とする角栓除去剤を提供するものである。

【0007】本発明で用いられる高分子化合物の塩生成基としては、酸又は塩基の存在により塩を形成する基であれば特に制限されず、アニオン性、カチオン性、両イオン性のいずれの基であってもよい。かかる塩生成基の具体例としては、カルボキシル基、スルホン酸残基、硫酸残基、リン酸残基、硝酸残基、アミノ基、アンモニウ

ム基等が挙げられる。これらの基は一つの化合物にて2種以上含まれていてもよい。

【0008】また、これらの高分子化合物は水溶性であることが美観上好ましいが、濁っていてもかまわない。

【0009】かかる高分子化合物の具体例としては天然或いは半合成のものとしては、ムコ多糖類であるヒアルロン酸、ヒアルロン酸Na、コンドロイチン硫酸Na；ヘミセルロース類であるアルギン酸、アルギン酸Na、アルギン酸アンモニウム、カルボキシメチルセルロースNa塩、カルボキシメチルアミロースが挙げられるが、合成系のものがより好ましく、合成系のものとしては下記のモノマーの1種又は2種以上を重合させたもの又はこれらのモノマーと酢酸ビニル等の脂肪族カルボン酸のビニルエステル、メチルメタクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル、メチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル環状アミド、スチレンやアルキル置換スチレン等といった塩生成基を有しない他の一般のモノマーとの共重合体、更にこれらの重合体の混合物が挙げられる。

【0010】アニオン性：アクリル酸（AA）、メタクリル酸（MA）、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸モノマー又はそれらの無水物又はそれらの塩；スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（AMPS）等の不飽和スルホン酸モノマー又はこれらの塩；ビニルホスホン酸、アシッド・ホスホキシエチル（メタ）アクリレート等の不飽和リン酸モノマー。

【0011】カチオン性：ジメチルアミノエチルアクリレート（DMAEA）、ジメチルアミノエチルメタクリレート（DMAEMA）、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド（DMAPAAm）、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド（DMAPPAAm）等のジアルキルアミノ基を有する（メタ）アクリル酸エステル又は（メタ）アクリルアミド類；ジメチルアミノスチレン（DMASt）、ジメチルアミノメチルスチレン（DMAMSt）等のジアルキルアミノ基を有するスチレン類；4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン等のビニルピリジン類；又はこれらをハロゲン化アルキル、ハロゲン化ベンジル、アルキル若しくはアリールスルホン酸又は硫酸ジアルキル等の公知の四級化剤を用いて四級化したもの。

【0012】両イオン性：N-（3-スルホプロピル）-N-アクリロイルオキシエチル-N，N-ジメチルアンモニウムベタイン、N-（3-スルホプロピル）-N-メタクロイルアミドプロピル-N，N-ジメチルアンモニウムベタイン、N-（3-カルボキシメチル）-N-メタクロイルアミドプロピル-N，N-ジメチルアンモニウムベタイン、N-（3-スルホプロピル）-N-メタクリロイルオキシエチル-N，N-ジメチルアンモニウムベタイン、N-カルボキシメチル-N-メタクリロイルオキシエチル-N，N-ジメチルアンモニウムベ

タイン。

【0013】なお、これらの高分子化合物の塩生成基がイオン化されていない場合は、既存の酸、例えば塩酸、硫酸等の無機塩；酢酸、プロピオン酸、乳酸、コハク酸、グリコール酸等の有機酸、又は塩基、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン等の三級アミン類；アンモニア、水酸化ナトリウム等により中和等し、イオン化することが好ましい。

【0014】更に、これらの高分子化合物のうち、皮膚に対する刺激の低さと、角栓除去効果の高さの両面で優れているものとしては、カチオン性のモノマーの1種又は2種以上を重合させたもの、又はこれらのモノマーと両イオン性のモノマーや塩生成基を有しない他の一般のモノマーとの共重合体、更にこれらの重合体の混合物が挙げられる。

【0015】また、カチオン性のモノマーの中で好ましいものとしては、ジメチルアミノエチルアクリレート(DMAEA)、ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド(DMAPAAm)、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド(DMAPMAAm)等のジアルキルアミノ基を有する(メタ)アクリル酸エステル又は(メタ)アクリルアミド類；又はこれらをハロゲン化アルキル、ハロゲン化ベンジル、アルキル若しくはアリールスルホン酸又は硫酸ジアルキル等の公知の四級化剤を用いて四級化したものが挙げられる。これらのうち、特にジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)とその四級化物；ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド(DMAPMAAm)の四級化物、又はこれらモノマーの1種又は2種以上を重合させたもの、又はこれらモノマーの1種又は2種以上と上述のモノマーとの共重合体、又はその混合物が好ましい。

【0016】また、これらの高分子化合物の分子量は、1万～150万の範囲のものが好ましく、特に10万～100万のものが好ましい。分子量が1万未満であると、造膜したフィルムの強度が不十分で、皮膚に対する緊張感が弱くなり、剥離時に破れ易くなり、一方150万を超えるものの製造は難しい。

【0017】本発明の角栓除去剤に用いる上記高分子化合物の配合量は0.01～70重量%、特に5～40重量%とすることが好ましい。

【0018】上記の合成高分子化合物は、溶剤に溶解せしめて使用されるが、この溶剤としては、該高分子化合物を安定に溶解でき更に皮膚に安全なものであれば特に限定されず、例えば水、エタノール、イソプロピルアルコール(IPA)等が挙げられる。この溶剤の配合量は、高分子化合物、任意成分、剤型により適宜決定すればよいが、一般的には30～99.99重量%、特に60～95重量%が好ましい。

【0019】本発明の角栓除去剤には上記成分のほか、通常の化粧品に用いられる成分、例えばエチレングリコ

ール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、それ以上のポリエチレングリコール類、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、それ以上のポリプロピレングリコール類、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール等のブチレングリコール類、グリセリン、ジグリセリン、それ以上のポリグリセリン類、ソルビトール、マンニトール、キシリトール、マルチトール等の糖アルコール類、グリセリン類のエチレンオキシド(以下、EOと略記)、プロピレンオキシド(以下、POと略記)付加物、糖アルコール類のEO、PO付加物、ガラクトース、グルコース、フルクトース等の単糖類とそのEO、PO付加物、マルトース、ラクトース等の多糖類とそのEO、PO付加物などの多価アルコール；流動パラフィン、スクワラン、ワセリン、固形パラフィン等の炭化水素、オリーブ油、ホホバ油、月見草油、ヤシ油、牛脂等の天然油、イソプロピルミリステート、セチルイソオクタノエート、ジカプリン酸ネオペンチルグリコールなどのエステル油、メチルシリコン、メチルフェニルシリコン等のシリコン油、イソステアリン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸などの油性成分；POEアルキルエーテル、POE分岐アルキルエーテル、POEソルビタンエステル、POEグリセリン脂肪酸エステル、POE硬化ヒマシ油、ソルビタンエステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステルなどの界面活性剤；ビタミン類、消炎剤、殺菌剤、賦活剤、紫外線吸収剤などの薬剤；モンモリナイト、サボナイト、ヘクライト、ビーガム、クニビア、スメクトンなどの水膨潤性粘度鉱物；カラギーナン、キサントガム、アルギン酸ナトリウム、プルラン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の多糖類、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等の合成高分子などの他の高分子；酸化チタン、カオリン、マイカ、セリサイト、亜鉛華、タルク等の体質顔料、ポリメチルメタクリル酸、ナイロンパウダー等の高分子粉体などの顔料等を、本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合することができる。これらの成分のうち、油性成分を配合した場合、乾燥時に形成される膜の剥離強度を調節でき、皮膚に刺激を与えることなく良好に膜の剥離をすることができる。また、多価アルコールは全組成中に0.01～50重量%配合するのが好ましい。

【0020】本発明の角栓除去剤は、そのまま用いて角栓のある鼻、額やあごの部分に塗布し、乾燥後ビールオフしてもよいし、綿布、スフ布、テトロン、ナイロン等の織布又はプラスチックシート等に塗り、パップ剤としてもよい。

【0021】

【発明の効果】本発明の角栓除去剤を用いると、有効に角栓が除去されるため、毛孔の目立ちが押さえられ、毛孔内を清潔に保つことができ、更に皮膚を痛めることが

ない。

【0022】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0023】実施例1

表1のポリマーを用い、下記パック処方により角栓除去\*

\* 剤を調製した。これを洗顔後のパネラーに  $0.1\text{ml}/\text{cm}^2$  で塗付し、 $25^\circ\text{C}$ 湿度50%で30分放置し、剥離した。これから次式により角栓除去率を求め評価した。結果を表1に示す。

【0024】

【数1】

$$\text{角栓除去率} = \frac{\text{パック上 } 1\text{ cm}^2 \text{中に付着した角栓数}}{\text{小鼻上で } 1\text{ cm}^2 \text{中に存在する角栓数}} \times 100$$

【0025】評価：

10※×：角栓除去率が5%未満

○：角栓除去率が20%を超える

【0026】

△：角栓除去率が5～20%

※

パック処方：

ポリマー	15～20 (重量%)
グリセロール	5
HCO60 (ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油60EO付加)	1
エタノール	5
香料	0.5
防腐剤	適量
精製水	68.5～73.5
計	100.0

【0027】

【表1】

ポリマー	イオン性	評価 (角栓除去)
ポリ2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS) (分子量50万) ポリメタクリロイルオキシトリメチルアンモニウムクロライド (QDM) (分子量30万) スチレンスルホン酸Na塩 (NaSS) 重合体 (分子量10万) メタクリル酸 (MAA) 重合体 (分子量20万) メタクリル酸NaSS/MAA共重合体 (1:1) (分子量40万) ポリメタクリロイルオキシトリメチルアンモニウムクロライド (QDM) (分子量40万) ポリメタクリロイルオキシトリメチルアンモニウムクロライド (DEAEMA-DES) (分子量30万) ポリメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド (MAPTAC) (分子量30万) / ポリメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド (DMAPAAm-Q) (分子量30万)	アニオン性 アニオン性 アニオン性 アニオン性 アニオン性 カチオン性 カチオン性 カチオン性	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○
ポリビニルアルコール (PVA) (分子量10万) ポリエチレングリコール (PEG) (分子量100万) フルラン (分子量7万) ヒドロキシエチルセルロース (HEC) (分子量10万) ポリビニルピロリドン (PVP) (分子量60万)	なし なし なし なし なし	× × × × ×

【0028】実施例2

表2のポリマーを用い、角栓除去率及び剥離時の痛みについて評価した。

評価方法：表2のポリマーを20～30重量%水溶液にし、これを洗顔後のパネラーに0.1ml/cm<sup>2</sup>で塗布し、25℃、湿度50%で30分放置した後、剥離した。角栓除去率は実施例1と同様にして求めた。

(角栓除去率)

- 5%未満：×
- 5～19%：△
- 20～34%：○

\* 35%以上：◎

(剥離時の痛み)

- やや痛みを感じる：+
- かなり痛みを感じる：++

【0029】

【表2】

10

20

30

40

ポリマー	イオン性	角栓除去	剥離時の痛み
ポリ2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS) (分子量50万) ポリメタクリロイルオキシトリメチルアンモニウムクロライド (QDM) (分子量30万) スチレンスルホン酸Na塩 (NaSS) 重合体 (分子量10万) メタクリル酸 (MAA) 重合体 (分子量20万) NaSS/MAA共重合体 (1:1) (分子量40万)	アニオン性 アニオン性 アニオン性 アニオン性 アニオン性	○ ○ ◎ ○ ◎	+ ++ ++ ++ ++
ポリメタクリロイルオキシトリメチルアンモニウムクロライド (QDM) (分子量40万) ポリメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド (MAPTAC) (分子量30万) MAPTAC (分子量30万) / ポリメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド (DMAPAAm-Q) (分子量30万) 共重合体 (8:2) MAPTAC (分子量30万) / QDM (分子量40万) 混合物	カチオン性 カチオン性 カチオン性 カチオン性	◎ ◎ ◎ ◎	+ + + +

【0030】実施例3

下記組成の角栓除去剤を製造した。

ポリメタクリロイルオキシトリメチルアンモニウム  
クロライド(QDM) (分子量40万)

27.0 (重量%)

9

10

ソルビトール	3.0
セリサイト	3.0
エタノール	5.0
防腐剤	適量
水	バランス

## 【0031】実施例4

\* \* 下記組成の角栓除去剤を製造した。

ポリメタクリロイルオキシトリメチルアンモニウム	
クロライド(QDM) (分子量25万)	27.0 (重量%)
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油(E. O. 20)	2.0
スクワラン	0.5
1-イソステアロイル-3-ミリストイル	
グリセロール(DGMI)	1.5
86%グリセロール	2.0
プロピレングリコール	1.0
セリサイト	3.0
エタノール	5.0
防腐剤	適量
水	バランス

## 【0032】実施例5

※ ※ 下記組成の角栓除去剤を製造した。

ポリメタクリロイルオキシトリメチルアンモニウム	
クロライド(QDM) (分子量20万)	15.0 (重量%)
ポリメタクリルアミドプロピルトリメチル	
アンモニウムクロライド(MAPTAC) (分子量30万)	15.0
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油(E. O. 40)	1.5
スクワラン	0.5
2-エチルヘキサン酸トリグリセリド	2.0
ソルビトール	3.0
カオリン	7.0
酸化チタン	2.0
エタノール	5.0
防腐剤	適量
水	バランス

## 【手続補正書】

【提出日】平成4年6月2日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】また、これらの高分子化合物の分子量は、1万～300万の範囲のものが好ましく、特に10万～100万のものが好ましい。分子量が1万未満であると、造膜したフィルムの強度が不十分で、皮膚に対する緊張感が弱くなり、剥離時に破れ易くなり、一方300万を超えるものの製造は難しい。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】上記の合成高分子化合物は、溶剤に溶解せしめて使用されるが、この溶剤としては、揮発性であり、該高分子化合物を安定に溶解でき更に皮膚に安全なものであれば特に限定されず、例えば水、エタノール、イソプロピルアルコール（IPA）等が単独で又は2種以上組み合わせて用いられる。この溶剤の配合量は、高分子化合物、任意成分、剤型により適宜決定すればよいが、一般的には30～99.99重量%、特に60～95重量%が好ましい。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0019】本発明の角栓除去剤には上記成分のほか、通常の化粧料に用いられる成分、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、それ以上のポリエチレングリコール類、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、それ以上のポリプロピレングリコール類、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール等のブチレングリコール類、グリセリン、ジグリセリン、それ以上のポリグリセリン類、ソルビトール、マンニトール、キシリトール、マルチトール等の糖アルコール類、グリセリン類のエチレンオキシド（以下、EOと略記）、プロピレンオキシド（以下、POと略記）付加物、糖アルコール類のEO、PO付加物、ガラクトース、グルコース、フルクトース等の単糖類とそのEO、PO付加物、マルトース、ラクトース等の多糖類とそのEO、PO付加物などの多価アルコール；流動パラフィン、スクワラン、ワセリン、固形パラフィン等の炭化水素、オリーブ油、ホホバ油、月見草油、ヤシ油、牛脂等の天然油、イソプロピルミリスレート、セチルイソオクタノエート、ジカプリン酸ネオペンチルグリコールなどのエステル油、メチルシリコン、メチルフェニルシリコン等のシリコン油、イソステアリン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸などの油性成分；POEアルキルエーテル、POB分岐アルキルエーテル、POEソルビタンエステル、POBグリセリン脂肪酸エステル、POE硬化ヒマシ油、ソルビタンエステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステルなどの界面活性剤；ビタミン類、消炎剤、殺

菌剤、賦活剤、紫外線吸収剤などの薬剤；モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライトなどの水膨潤性粘度鉱物；カラギーナン、キサンタンガム、アルギン酸ナトリウム、プルラン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の多糖類、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等の合成高分子などの他の高分子；酸化チタン、カオリン、マイカ、セリサイト、亜鉛華、タルク等の体質顔料、ポリメチルメタクリル酸、ナイロンパウダー等の高分子粉体などの顔料等を、本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合することができる。これらの成分のうち、油性成分を配合した場合、乾燥時に形成される膜の剥離強度を調節でき、皮膚に刺激を与えることなく良好に膜の剥離をすることができる。また、多価アルコールは全組成中に0.01～50重量%配合するのが好ましい。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】本発明の角栓除去剤の剤型は、パック剤の他、綿布、スフ布、テترون、ナイロン等の織布又はプラスチックシート等に塗り、パップ剤としてもよい。また本発明の角栓除去剤を用いて角栓を除去するには、例えば上記パック剤又はパップ剤を皮膚（例えば鼻、額、あご等の角栓の存在する部分）に塗布又は貼布し、乾燥後、皮膚から剥離すればよい。